

特開平4-354843

(43) 公開日 平成4年(1992)12月9日

|                           |      |         |     |        |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. <sup>3</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
| C 2 2 C 9/04              |      | 6919-4K |     |        |
| F 2 8 F 21/08             |      | 7153-3L |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-228175

(22) 出願日 平成3年(1991)5月31日

(71) 出願人 000224798

同和鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

(72) 発明者 菅原 章

東京都八王子市犬目町2丁目1番地303

(72) 発明者 山村 タイ

東京都八王子市中野町2745番地1 ナカノ  
パレス201号

(72) 発明者 小坂 満弘

東京都八王子市戸吹町277番地1 同和鉱  
業株式会社 穂育察

(74) 代理人 弁理士 浅賀 一樹

(54) 【発明の名称】 熱交換器用銅基合金

(57) 【要約】

【目的】 強度、成形加工性および耐応力腐食割れ性に優れた特性を有し、近時各分野で所望される熱交換器の軽量化、高信頼化に対応できる熱交換器用銅基合金を提供する。

【構成】 重量%において、Zn: 7~18、Ni: 0.5~3.0、Sn: 0.5~2.0、P: 0.01~0.20、残部がCuおよび不可避免の不純物からなり、結晶粒度が0.005~0.035mmである銅基合金であって、引張強さ3.3Kgf/mm<sup>2</sup>以上、エリクセン値1.1mm以上、伸び38%以上の諸特性を有することを特徴とする熱交換器用銅基合金。

PTO 2001-3084

S.T.I.C. Translations Branch

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%においてZn: 7~18, Ni: 0.5~3.0, Sn: 0.5~2.0, P: 0.01~0.20, 残部がCuおよび不可避免の不純物からなる熱交換器用銅基合金。

【請求項2】 結晶粒度が0.005~0.035mmである請求項1記載の熱交換器用銅基合金。

【請求項3】 引張強さが33Kgf/mm<sup>2</sup>以上およびエリクセン値が11mm以上である請求項1又は2記載の熱交換器用銅基合金。

【請求項4】 重量%においてZn: 7~18, Ni: 0.5~3.0, Sn: 0.5~2.0, P: 0.01~0.20, 残部がCuおよび不可避免の不純物からなる銅基合金を主体とする熱交換器用プレート部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱交換器用銅基合金に関し、さらに詳しくは自動車用ラジエータあるいは各種工業用または家庭用熱交換器の構成材料として好適かつ信頼性に富む銅基合金に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、銅基合金は自動車用ラジエータあるいは各種工業用または家庭用熱交換器などに用いられて来た。自動車用ラジエータの場合、これを構成するタンク、プレート、チューブおよびフィン用材として主に用いられており、特にタンク、プレートおよびチューブについては、黄銅1種または黄銅2種といった強度と成形加工性に優れる従来の銅基合金が用いられていた。

【0003】近年、自動車業界では、自動車の軽量化および材質の高信頼化が強く望まれるようになり、自動車の個々の部品についての軽量化および高信頼化が図られるようになった。

【0004】しかしながら、上記自動車用ラジエータに用いられている黄銅1種または黄銅2種といった黄銅材は、脱亜鉛腐食を起こしたり、応力腐食割れを起こしたりすることがあるため、信頼性の面で問題があった。また軽量化に対しては、必要とする成形加工性を満足した上で、さらに強度向上が強く求められて来た。

【0005】黄銅材を部材として用いた自動車用ラジエータに起こる脱亜鉛腐食や応力腐食割れは、次に挙げる事由によるものと考えられる。通常、ラジエータは空気により強制的に冷却されるところから、空気中のSO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>およびCl<sub>2</sub>ガスなどにより腐食が生じる。また、エンジンルーム内への融雪材(NaCl等)の追入や水分の追入により、腐食しやすい環境がつけられている。さらに、ラジエータ内部には冷却媒体が循環しており、長期間にわたって使用していると、腐食生成物や汚れが発生し、これらの発生および蓄積によって生じる通気差電池や、循環している液体による苛酷腐食な

どによって脱亜鉛腐食、粒界腐食または孔食等が内側から生じることなどから、ラジエータの寿命を低下させていた。

【0006】さらに、ラジエータ各部は、成形加工による残留応力や組立時におけるかしめ等の応力が、腐食環境とあいまって応力腐食割れを生じることなどから、液漏れ等の重大な欠陥を引き起こすことがあった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した従来の技術の問題点を解決し、耐応力腐食割れ性などの耐食性に優れ、かつ強度、成形加工性および半田付け性に優れた熱交換器用銅基合金を提供することを目的としている。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するため鋭意研究したところ、従来の黄銅材に含まれるZn成分を規制すると共に、Ni、Sn、Pを適量添加することによって黄銅の耐食性、特に耐応力腐食割れ性を大幅に改善し、強度、成形加工性を向上させ得ることを見出し、本発明を達成することができた。

【0009】すなわち、本発明は、重量%において、Zn: 7~18%, Ni: 0.5~3.0%, Sn: 0.5~2.0%, P: 0.01~0.20%, 残部がCuおよび不可避免の不純物からなる熱交換器用銅基合金に関するものである。

【0010】この銅基合金は、結晶粒度が0.005~0.035mmの合金として得ることが可能であり、この条件が満たされるときは、熱交換器用銅基合金としてさらに好ましいものとなる。また引張強さが33Kgf/mm<sup>2</sup>以上の合金として得ることが可能である。さらにまた、エリクセン値が11mm以上の合金として得ることが可能である。これらの条件がすべて満たされるとき、熱交換器用合金として最適のものとなるが、合金の使用目的によっては必ずしもすべての条件が満たされる必要はないので、目的に応じ、経済性を考慮して製造条件を選ぶ。また、本発明はさらに、上記銅基合金を主体とする熱交換器用プレート部材を提供する。

【0011】本発明の合金成分の限定理由および作用を以下に説明する。Znは、強度、成形加工性および半田付け部の耐熱密着性を向上させる効果を有しており、これらの効果は重量%において、Zn含有量が7%未満では充分でなく、18%を越えるとNi、Sn、P存在下であっても脱亜鉛腐食や応力腐食割れを起こしやすくなる。そのため、本発明におけるZnの含有量は、7~18%重量%（好ましくは9~16重量%）の範囲とした。

【0012】Niは、強度、耐熱性および耐応力腐食割れ性を向上させる効果を有しており、これらの効果は重量%においてNi含有量が0.5%未満では充分ではなく、3.0%を越えると加工性が悪くなる。そのため、

本発明におけるNiの含有量は、0.5～3.0重量%（好ましくは0.65～1.1重量%）の範囲とした。

【0013】Snは、強度、耐脱亜鉛腐食性、耐応力腐食割れ性を向上させる効果を有しており、これらの効果は、重量%においてSn含有量が0.5%未満では充分でなく、2.0%を越えると熱間加工性が悪化してしまう。そのため、本発明におけるSnの含有量は、0.5～2.0重量%（好ましくは0.5～1.5重量%）の範囲とした。

【0014】Pは、溶解鑄造性、耐脱亜鉛腐食性および耐力を向上させる効果を有しており、これらの効果は、重量%においてP含有量が0.01%未満では充分でなく、0.2%を越えると応力腐食割れを起こし易くなる。そのため、本発明におけるPの含有量は0.01～0.20重量%（好ましくは0.03～0.10重量%）の範囲とした。

【0015】また、NiとPを同時に添加すると、結晶粒が微細化し、耐応力腐食割れ性を向上させる効果がある。さらにNi-P系化合物の形成により強度および耐熱性も向上するが、好ましいNiとPの比率Ni/Pは5以上50以下（さらに好ましくは6.5～37）である。

【0016】また、Zn含有量が低下すると、脱亜鉛腐食や応力腐食割れの感受性が低下するが、強度不足になるので、Ni、SnおよびP量を多くしなければならない。従って、Ni、SnおよびP含有量はZn含有量と密接な関係がある。ここで、Ni、SnおよびP含有量を多くすることは、鑄造時の湯流れ性の低下、熱間および冷間加工時の変形抵抗の増大または変形能の低下、あるいは熱処理時の被膜形成など製造上不利となる。従って、Ni、SnおよびP添加量が最も少なくして特性を満足するZnの最適量が求められる。Znの最適量は9～16%、Ni、SnおよびP添加量はそれぞれ0.65～1.10、0.5～1.5、0.03～0.10%の範囲である。従って、好ましいZn含有量は9～16%、このときのNi、SnおよびP含有量はそれぞれ0.65～1.10、0.5～1.5、0.03～0.10%の範囲である。

【0017】結晶粒度は、細かい方が強度および耐応力腐食割れ性が向上するが、深絞りや張出し成形加工性が低下する。従って、0.005mm以上が望ましく、0.035mmを越えると強度および耐応力腐食割れ性が低下してくる。また、成形加工後の肌荒れが起こりやすくなる。従って、結晶粒度は0.005～0.035mmの範囲とする。

【0018】また、ラジエータのタンク、プレート、フィン等の葎肉化に対応するために、引張強さ33Kgf/mm<sup>2</sup>以上、エリクセン値11mm以上が好ましい。より好ましくは、引張強さ34Kgf/mm<sup>2</sup>以上、エリクセン値13mm以上である。強度と成形加工性が共に

良くなるようにし、ラジエータの葎肉化の達成は確しくなる。さらに、前述した耐食性の向上により、葎肉化を可能とする。

【0019】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。しかし、本発明の範囲は以下の実施例により制限されるものではない。

【0020】

【実施例】表1にその化学成分値（重量%）を示す銅基合金試料1～14を高周波誘導溶解炉を用いて溶製し、40mm×40mm×140mmの鑄塊に鑄造した。この場合、溶解鑄造雰囲気完全に不活性ガスでシールドして行なった。

【0021】次いで、各鑄塊を40mm×40mm×15mmの大きさに切断し、この鑄片を810℃で熱間圧延し、厚さ5mmの熱延板を得た。これを面削した後、1.5mmまで冷延し、500～550℃の温度で焼鈍した。これを酸洗した後、厚さ0.4mmまで冷延し、400～600℃の温度で結晶粒度が0.025mmになるように焼鈍した。ただし、供試試料中8のみは650℃で焼鈍し、結晶粒度を0.060mmとした（結晶粒度はJIS H 0501を参考にして求めた）。

【0022】得られた板材を酸洗後、バフ研磨して表面粗さをRmax 0.0015mmに調整した。これを試験材として用い、引張強さ、伸び、エリクセン値および耐応力腐食割れ性を調べ、その結果を同表に併記した。

【0023】引張強さ、伸びおよびエリクセン値の測定は、それぞれJIS Z 2244、JIS Z 2241、およびJIS Z 2247（A法）に従って行なった。耐応力腐食割れ性については、市販のアンモニア水（25～28%）を純水で葎め、13%とした液をデシケータ底部に入れ、次いで中央部の応力が10Kgf/mm<sup>2</sup>になるようにアーチ状に曲げた試験片をその保持具と共にデシケータ内に置き、常温下で保持した。

【0024】各所定時間経過毎に、これらの試験片をデシケータ内より取り出し、実体顕微鏡で試験片表面を40倍に拡大して観察し、割れ発生時間を測定した。

【0025】同表の結果より、以下のことが判明した。本発明の好ましい態様であるNo. 1～No. 3の合金は、引張強さ、伸びおよびエリクセン値に優れ、かつ耐応力腐食割れ性も良好であり、従って熱交換器用銅基合金として非常に優れた合金であることが分る。

【0026】これに対し、Znが本発明で規定する量より少ない比較合金No. 4は、強度が低く、Cu含有量が多くなるため、原料費が高騰して工業材料として不適当となる。逆に、Ni、Sn、Pが本発明で規定する量であっても、Znが規定量より多い比較合金No. 5、6および7は熱間圧延の途中で割れが発生し、製造することができなかった。

【0027】Snを含まない比較合金No. 8は強度お

よび伸びが低く、Pを含まない比較合金No. 9は耐応力腐食割れ性に劣っている。また、Niを含まない比較合金No. 10は強度の面でも耐応力腐食割れ性の面でも劣っていることが分る。

【0028】Ni, Snが本発明で規定する量より少ない比較合金No. 11は、強度および耐応力腐食割れ性に劣っている。

【0029】NiおよびPを含まない比較合金No. 12は熱間圧延の途中で割れが発生し、製造することができなかった。

【0030】Ni, SnおよびPを含まない従来の黄銅材である比較合金No. 13およびNo. 14は強度の面でも耐応力腐食割れ性の面でも劣っていることが分る。

【0031】

【発明の効果】上述のように、本発明に係る銅基合金は、熱交換器用として強度、成形加工性および耐応力腐食割れ性に優れた特性を有し、近時各分野で所望される熱交換器の軽量化や高信頼化に対応できるものである。

10 【表1】

| 合金<br>No. | 銅基合金の化学成分値 (wt%) |      |      |      | 引張強さ<br>( $\text{Kg}/\text{mm}^2$ ) | 伸 び<br>(%) | エリクセン<br>値 (mm) | 割れ発生<br>時間(Hr) | 備 考                     |
|-----------|------------------|------|------|------|-------------------------------------|------------|-----------------|----------------|-------------------------|
|           | Zn               | Ni   | Sn   | P    |                                     |            |                 |                |                         |
| 1         | 13.7             | 1.01 | 0.91 | 0.05 | 35.5                                | 40.2       | 14.3            | 48             | 結晶粒度0.025 $\mu\text{m}$ |
| 2         | 9.4              | 1.01 | 0.91 | 0.05 | 34.1                                | 38.2       | 14.0            | 48             | 結晶粒度0.025 $\mu\text{m}$ |
| 3         | 14.1             | 0.88 | 0.53 | 0.03 | 34.9                                | 38.0       | 13.8            | 48             | 結晶粒度0.025 $\mu\text{m}$ |
| 4         | 2.8              | 0.98 | 0.93 | 0.05 | 23.7                                | 29.0       | 11.5            | 72以上           | 結晶粒度0.025 $\mu\text{m}$ |
| 5         | 10.8             | 1.00 | 0.97 | 0.05 | -                                   | -          | -               | -              | 熱間圧延時に割れ発生              |
| 6         | 23.1             | 1.00 | 1.04 | 0.05 | -                                   | -          | -               | -              | 熱間圧延時に割れ発生              |
| 7         | 28.5             | 0.98 | 0.90 | 0.05 | -                                   | -          | -               | -              | 熱間圧延時に割れ発生              |
| 8         | 14.5             | 0.92 | -    | 0.04 | 31.8                                | 27.3       | 13.3            | 48             | 結晶粒度0.080 $\mu\text{m}$ |
| 9         | 13.8             | 0.58 | 0.88 | -    | 38.8                                | 37.2       | 14.0            | 24             | 結晶粒度0.025 $\mu\text{m}$ |
| 10        | 13.8             | -    | 0.98 | 0.05 | 31.8                                | 37.4       | 14.1            | 24以下           | 結晶粒度0.025 $\mu\text{m}$ |
| 11        | 13.7             | 0.30 | 0.34 | 0.03 | 30.4                                | 33.1       | 12.0            | 24             | 結晶粒度0.025 $\mu\text{m}$ |
| 12        | 19.3             | -    | 1.24 | -    | -                                   | -          | -               | -              | 熱間圧延時に割れ発生              |
| 13        | 14.5             | -    | -    | -    | 30.3                                | 38.6       | 13.3            | 10             | 結晶粒度0.025 $\mu\text{m}$ |
| 14        | 20.3             | -    | -    | -    | 32.8                                | 40.3       | 12.6            | 5以下            | 結晶粒度0.025 $\mu\text{m}$ |

【表 2】

[Table 2]

第 2 表

|     | 番号 | 引張強度<br>(N/mm <sup>2</sup> ) | 伸び<br>(%) | ばね限界値<br>(N/mm <sup>2</sup> ) | 120° 応力<br>緩和率 (%) |
|-----|----|------------------------------|-----------|-------------------------------|--------------------|
| 本   | 1  | 541                          | 14        | 276                           | 25                 |
| 発 合 | 2  | 602                          | 21        | 541                           | 12                 |
| 明 金 | 3  | 551                          | 14        | 296                           | 23                 |
| 比 合 | 4  | 531                          | 21        | 459                           | 43                 |
| 較 金 |    |                              |           |                               |                    |

表 2 に示す 120° 応力緩和率の低さから本発明の合金は耐熱性が高く、強度も高いことがわかる。なお合金 1 の電気伝導率は 27% IACS であり黄銅なみである。また、合金 1 について、250℃で 1 時間低温焼鈍を行ってばね限界値を測定したところ 429 N/mm<sup>2</sup>であった。

The lowness of the rate of 120 degrees stress relaxation shown in Table 2 shows that the alloy of this invention has high heat resistance and also high strength.

In addition the electric conductivity of an alloy 1 is 27% IACS, and is the same as brass.

Moreover, it was 429 N/mm<sup>2</sup>, when low neeling was carried out at 250 degree C 1 hour and the spring critical value was measured about the alloy 1.

PTO 2001-3084

CY=JP DATE=19921209 KIND=A  
PN=04354843

COPPER GROUP ALLOY FOR HEAT EXCHANGER  
[Netsukokankiyo Dokigokin]

Akira Sugawara, et. al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. June 2001

Translated by: Diplomatic Language Services, Inc.

|                              |   |
|------------------------------|---|
| PUBLICATION COUNTRY          | (19) : JP   |
| DOCUMENT NUMBER              | (11) : 04354843   |
| DOCUMENT KIND                | (12) : A<br>(13) :  |
| PUBLICATION DATE             | (43) : 19921209   |
| PUBLICATION DATE             | (45) :  |
| APPLICATION NUMBER           | (21) : 03228175   |
| APPLICATION DATE             | (22) : 19910531   |
| ADDITION TO                  | (61) :  |
| INTERNATIONAL CLASSIFICATION | (51) : C22C 9/04; F28F 21/08                                |
| DOMESTIC CLASSIFICATION      | (52) :  |
| PRIORITY COUNTRY             | (33) :  |
| PRIORITY NUMBER              | (31) :  |
| PRIORITY DATE                | (32) :  |
| INVENTOR                     | (72) : SUGAWARA, AKIRA; YAMAMURA, TAI;<br>KOSAKA, MITSUHIRO |
| APPLICANT                    | (71) : DOWA MINING CO. LTD.                                 |
| TITLE                        | (54) : COPPER GROUP ALLOY FOR HEAT<br>EXCHANGER             |
| FOREIGN TITLE                | [54A] : NETSUKOKANKIYO DOKIGOKIN                            |

## Specification

### (Claims)

(Claim 1) A copper group alloy for heat exchangers comprising 7 to 18% Zn by weight, 0.5 to 3.0% Ni by weight, 0.5 to 2.0% Sn by weight, 0.01 to 0.20% P by weight, with the remainder being Cu and unavoidable impurities.

(Claim 2) The copper group alloy for heat exchangers as noted in claim 1, whereby the crystal grain size is 0.005 to 0.035mm.

(Claim 3) The copper group alloy for heat exchangers as noted in claim 1 of claim 2, whereby tensile strength is 33 Kgf/mm<sup>2</sup> or greater and the Erichsen value is 11mm or greater.

(Claim 4) Plate members for heat exchangers composed mainly of copper group alloys comprising 7 to 18% Zn by weight, 0.5 to 3% Ni by weight, 0.5 to 2.0% Sn by weight, 0.01 to 0.20% P by weight, with the remainder being Cu and unavoidable impurities.

(A detailed explanation of the invention)

(Field of industrial utilization) This invention concerns a copper group alloy for heat exchangers, more specifically a copper group alloy which is ideal and very reliable as a constituent material for automobile radiators, or for various heat exchangers for various industrial or home uses

(Prior art) In the past, copper group alloys have been used in automobile radiators, or for various heat exchangers for use in various industries or homes. When used in automobile radiators they have been used chiefly as materials constituting the tanks, plates, tubes and fins which configure these. Copper group alloys of type 1 brass or type 2



brass which have hardness and superior soft fabrication workability are used in particular for the tanks, plates and tubes.

In recent years the automobile industry has been aggressively seeking to lighten the weight of vehicles and improve the reliability of materials and has sought to lighten and improve the reliability of individual parts for automobiles.

However, these previously noted brass materials of type 1 brass and type 2 brass used in automobile radiators have had problems with reliability since there have been cases of them causing dezincification corrosion and stress corrosion cracking. In addition, with respect to the lightening of materials, in satisfying requirements for fabrication there is a pressing need to improve hardness even further.

The dezincification corrosion and stress corrosion cracking that occurs in automobile radiators using brass parts is thought to be due to the following reasons. Since radiators are normally cooled forcibly by air, corrosion occurs due to such things as  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  and  $\text{Cl}_2$  gases, etc. Likewise, an environment conducive to corrosion is created in the engine compartment due to the entry of materials used for melting snow and ice (such as  $\text{NaCl}$ , etc.), and moisture. In addition coolant circulates in a radiator and, if used for a long time, corrosion generating matter and dirt are generated and due to such things as differential aeration cells, which occur due to the appearance and accumulation of these, and impingement corrosion from the circulating fluids, such things as dezincification corrosion, intergranular corrosion or pitting occur from the inside, shortening the lives of radiators.

In addition, in the respective parts of radiators, stresses such as

the residual stress due to fabrication and caulking at the time of assembly, along with the corrosive environment generate stress corrosion cracking, causing significant defects such as leaking of fluids.

(Problem the invention is intended to solve) The purpose of this invention is to solve the previously noted problems with prior art technology and offer copper group alloys superior in such things as resistance to stress corrosion cracking, and moreover that is superior in hardness, fabrication workability and properties for soldering.

(Means for solving the problem) The inventors, as a result of their assiduous research to solve the previously noted problems, by restricting the Zn constituents contained in prior art brass materials, as well as adding appropriate amounts of Ni, Sn, and P, significantly improved the corrosion resistance, particularly the resistance to stress corrosion cracking of brass and found out how to improve the hardness and fabricating properties, culminating in this invention.

That is to say, the present invention concerns a copper group alloy for heat exchangers comprising 7 to 18% Zn by weight, 0.5 to 3% Ni by weight, 0.5 to 2.0% Sn by weight, and 0.01 to 0.20% P by weight, with the remainder being Cu and unavoidable impurities.

This copper group alloy can be obtained as an alloy with a crystal grain size of 0.005 to 0.035mm and when this condition is met the alloy becomes more desirable as a copper group alloy for heat exchangers. Likewise, it is possible to obtain it as an alloy with 33 Kgf/mm or greater tensile strength. Finally, it is possible to obtain it as an alloy with an Erichsen value of 11mm or greater. When these conditions are met it becomes most suitable as an alloy for use in heat exchangers,

but because it is not necessary for it to fulfill all of these conditions, depending on the use for the alloy, manufacturing conditions are chosen that correspond to purpose, taking cost-effectiveness into consideration. This invention, in addition, provides plate members for heat exchangers composed chiefly of the previously noted copper group alloy.

In the following, the reasons for restricting the constituents of the alloy of the invention and their operation will be explained. Zn has the effect of improving hardness and the fabrication workability, as well as the heat resistant adhesion properties of soldered parts, and these effects will not be satisfactorily manifested unless the amount of Zn contained is greater than 7% by weight. If it exceeds 18% by weight, even with the existence of Sn and P, dezincification corrosion and stress corrosion cracking will more readily occur. Because of this, the amount of Zn to be contained in this invention is from 7 to 18% by weight (preferably 9 to 16% by weight).

Ni has the effect of improving hardness, temperature resistance and resistance to stress corrosion cracking, and these effects will not be satisfactorily manifested unless the amount of Ni contained is greater than 0.5% by weight. If it exceeds 3.0%, the workability will worsen. Because of this, the amount of Ni to be contained in this invention is from 0.5 to 3.0% by weight (preferably 0.65 to 1.1% by weight).

Sn has the effect of improving hardness, resistance to dezincification corrosion and resistance to stress corrosion cracking, and these effects will not be satisfactorily manifested unless the amount of Sn contained is greater than 0.5% by weight. If it exceeds

2.0%, hot workability will worsen. Because of this, the amount of Sn to be contained in this invention is from 0.5 to 2.0% by weight (preferably 0.5 to 1.5% by weight).

P has the effect of improving melting and casting properties and proof against stress, and these effects will not be satisfactorily manifested unless the amount of P contained is greater than 0.01% by weight. If it exceeds 0.2% by weight, stress corrosion cracking will more readily occur. Because of this, the amount of P to be contained in this invention is from 0.01 to 0.02% by weight (preferably 0.03 to 0.10% by weight).

In addition, if Ni and P are added at the same time the crystal grain becomes finer and this has the effect of improving resistance to stress corrosion cracking. Likewise hardness and heat resistance improve due to the formation of Ni-P type compounds, but the preferable ratio of Ni to P is 5 or more of Ni to 50 or less of P (even more preferable would be 6.5 of Ni to 37 of P).

As the amount of Zn contained decreases, susceptibility to dezincification corrosion and stress corrosion cracking also decreases, but since there will be insufficient hardness, the amounts of Ni, Sn and P must be increased. Thus the amounts of Ni, Sn and P it contains have a close relationship with the amount of Zn it contains. Increasing the amount of Ni, Sn and P it contains leads to disadvantages in manufacturing, such as a decrease in flow properties during casting, an increase in flow stress when hot working or cold working, or a decrease in ductility, or the formation of a coating during heat treatment. Thus, the minimal amount of Ni, Sn and P added and the ideal amount of

Zn that will satisfy properties is sought. The ideal amount of Zn is 9 to 16%, and the amounts of Ni, Sn and P are respectively in ranges of 0.65 to 1.10, 0.5 to 1.5 and 0.03 to 0.10%. Thus when the preferred amount of Zn contained is 9 to 16%, then the amounts of Ni, Sn and P are respectively in ranges of 0.65 to 1.10, 0.5 to 1.5 and 0.03 to 0.10%.

Fine crystal grain size improves hardness and resistance to stress corrosion cracking, but deep drawing and punch fabrication workability are not as good. Thus, 0.005mm or more is preferable and when 0.035mm is exceeded, the hardness and resistance to stress corrosion cracking decline. Likewise, rough surfaces tend to occur frequently after fabrication. Thus the range of crystal grain size should be 0.005 to 0.035mm.

In order to cope with the thinning of the tanks, plates and fins of radiators, it is preferable that tensile strength be 33 Kgf/mm<sup>2</sup> or more and the Erichsen value be 11mm or more. Even more preferable would be a tensile strength of 34 Kgf/mm<sup>2</sup> and an Erichsen value of 13mm or more. If hardness and fabrication workability do not improve together, it is difficult to achieve the lightening of radiators. Moreover, the improvement of resistance to corrosion makes the thinning of thicknesses possible.

The present invention will be explained below in greater detail with a preferred embodiment. However, the range of application of this invention is not restricted by this embodiment.

(Description of preferred embodiment) Specimens 1 through 14 of copper group alloys with their chemical composition shown in Table 1 (%)

by weight) were dissolved using a harmonic induction melting furnace and were cast into 40mm x 40mm x 140mm ingots. The melting and casting atmosphere was completely sealed with inert gases.

Next each ingot was cut into 40mm x 40mm x 15mm sizes and these cast bars were hot rolled at 810°C, thus obtaining 5mm thick hot rolled sheets. After these were surface buffed they were cold rolled to 1.5mm and annealed at a temperature of 500 to 550°C. After these were acid washed they were cold rolled to 0.4mm and annealed at a temperature of 400 to 600°C so that the crystal grain size would be 0.025mm. However, of the specimens, only Number 8 was annealed at 650°C and the crystal grain size was made 0.060mm ( We sought crystal grain sizes based on JIS H 0501).

After acid washing the sheets obtained, they were buff polished to a surface roughness of  $R_{max}$  0.0015mm. These were used as test specimens and the tensile strength, elongation, Erichsen value and stress corrosion cracking were sought and the results are shown together in Table 1.

The measurement of tensile strength, elongation and Erichsen value were done following JIS Z2244, JIS Z 2241 and JIS Z 2247 (A method), respectively. For stress corrosion cracking, commercially available aqueous ammonia (25-28%) was diluted with distilled water to 13% and was placed in the bottom of a dessicator. Next, a test specimen was bent into an arch configuration so that the stress in the central portion would be 10 Kg/mm<sup>2</sup> and was placed together with the tool holding it in that position into the dessicator and maintained at ambient temperature.

These test specimens were removed from the dessicator after the respective times specified had passed for each of them and then the surface of the specimens were observed magnified 40x with a stereoscopic microscope

and the time at which cracks were generated was measured.

The following was ascertained from the results shown on Table 1. Number 1 through Number 3 alloys which are the conditions of this invention are superior in tensile strength, elongation and Erichsen value, are good in resistance to stress corrosion cracking as well and thus we know that they are superior alloys as copper group alloys for heat exchangers.

In contrast to this, the control alloy No. 4 which had less Zn than that specified by this invention had low hardness and, because the amount of Cu contained is greater, it is inappropriate for use as industrial material since the material costs balloon. Conversely, control alloys Number 5, 6 and 7, which had more Zn than the prescribed amount, despite the fact that they contained the amounts of Ni, Sn and P prescribed by the invention, cracked during hot rolling and could not be manufactured.

Control alloy Number 8, which did not contain Sn, had low hardness and elongation and Number 9, which did not contain P, were inferior with respect to resistance to stress corrosion cracking. Likewise, control alloy Number 10, which did not contain Ni, was inferior in terms of both hardness and resistance to stress corrosion cracking.

Control alloy Number 11, which contained less Ni and Sn than that prescribed by this invention, was inferior in both hardness and resistance to stress corrosion cracking.

Control alloy Number 12, which contained neither Ni nor P, cracked during hot rolling and could not be manufactured.

Control alloys Numbers 13 and 14, which were prior art brass materials which do not contain Sn and P, were found to be inferior with respect to hardness and resistance to stress corrosion cracking.

(Effect of the invention) As explained earlier, the copper group alloys of this invention have superior properties in terms of hardness, fabrication workability and resistance to stress corrosion cracking for use in heat exchangers and can cope with the lightening and higher reliability demanded of heat exchangers in various fields nowadays

TABLE 1

| 1         | 2                |      |      |      | 3                              | 4          | 5               | 6              | 7                 |
|-----------|------------------|------|------|------|--------------------------------|------------|-----------------|----------------|-------------------|
| 合金<br>No. | 銅基合金の化学成分値 (wt%) |      |      |      | 引張強さ<br>(Kgf/mm <sup>2</sup> ) | 伸 び<br>(%) | エリクセン<br>値 (mm) | 割れ発生<br>時間(Hr) | 備 考               |
|           | Zn               | Ni   | Sn   | P    |                                |            |                 |                |                   |
| 1         | 13.7             | 1.01 | 0.31 | 0.05 | 35.3                           | 40.2       | 14.3            | 48             | 10 結晶粒度0.025 mm   |
| 2         | 9.4              | 1.01 | 0.31 | 0.05 | 34.1                           | 38.2       | 14.0            | 48             | 結晶粒度0.025 mm      |
| 3         | 14.1             | 0.88 | 0.53 | 0.03 | 34.8                           | 38.0       | 13.8            | 48             | 結晶粒度0.025 mm      |
| 4         | 2.8              | 0.88 | 0.33 | 0.05 | 29.7                           | 29.0       | 11.5            | 72以上           | 8 10 結晶粒度0.025 mm |
| 5         | 18.8             | 1.00 | 0.37 | 0.05 | -                              | -          | -               | -              | 11 熱間圧延時に割れ発生     |
| 6         | 23.1             | 1.00 | 1.04 | 0.05 | -                              | -          | -               | -              | 熱間圧延時に割れ発生        |
| 7         | 28.5             | 0.88 | 0.80 | 0.05 | -                              | -          | -               | -              | 熱間圧延時に割れ発生        |
| 8         | 14.5             | 0.82 | -    | 0.04 | 31.8                           | 27.3       | 13.3            | 48             | 10 結晶粒度0.080 mm   |
| 9         | 12.8             | 0.58 | 0.88 | -    | 38.8                           | 37.2       | 14.3            | 24             | 結晶粒度0.025 mm      |
| 10        | 13.8             | -    | 0.88 | 0.05 | 31.8                           | 37.4       | 14.1            | 24以下           | 結晶粒度0.025 mm      |
| 11        | 13.7             | 0.30 | 0.34 | 0.03 | 30.4                           | 33.1       | 12.0            | 24             | 9 結晶粒度0.025 mm    |
| 12        | 19.3             | -    | 1.24 | -    | -                              | -          | -               | -              | 11 熱間圧延時に割れ発生     |
| 13        | 14.5             | -    | -    | -    | 30.3                           | 38.8       | 13.3            | 10             | 9 結晶粒度0.025 mm    |
| 14        | 20.3             | -    | -    | -    | 32.8                           | 48.3       | 12.8            | 5以下            | 10 結晶粒度0.025 mm   |

[Key:]

1. alloy number; 2. chemical composition of copper group alloys (% by weight); 3. tensile strength (Kgf/mm<sup>2</sup>); 4. elongation (%); 5. Erichsen value (mm); 6. cracking time (Hr); 7. Remarks; 8. or greater; 9. or less; 10. crystal grain size; 11. cracked during hot rolling